

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-159232

(43)Date of publication of application : 08.12.1981

---

(51)Int.Cl. C08J 7/04  
// C08J 3/20

---

(21)Application number : 55-063169

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1980

(72)Inventor : YOSHITAKE TOSHIHIKO

---

**(54) POWDERY HIGH WATER-ABSORPTION RESIN FOR SURFACE COATING****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** The titled resin that is made by coating the surface of powder particles of high water-absorption resin with a hydrophilic and elastic substance, thus being suitably used as a water-absorbing material, water-stopping material or dehydrating agent, because of its less contents of soluble components in resin when absorbs water, and high compatibility to other resins.

**CONSTITUTION:** A resin that can absorb water several to several hundred times the self weight such as polyvinyl alcohol polymer is made to react with a cyclic acid anhydride to prepare a powder of high water-absorption polyvinyl alcohol that contains carboxyls as side chains and has particle sizes of 10W200mesh. The polyvinyl alcohol powder is coated with (A) 1W20wt% solution of water-soluble hydrophilic elastic substance such as PVA of low saponification degree and with a crosslinking agent such as a diisocyanate, resultingly coated with water-insoluble and hydrophilic elastic substance or (B) coated with an amulsion of 1W30wt% of water-insoluble hydrophilic and elastic substance and treated for coagulation and removal of the solvents, thus giving the objective resin.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭56—159232

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 7/04  
// C 08 J 3/20

識別記号

庁内整理番号  
7415—4F  
7180—4F

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 表面被覆粉末状高吸水性樹脂

倉敷市昭和2丁目2-9

⑮ 特 願 昭55—63169

⑯ 出 願 人 株式会社クラレ

⑰ 出 願 昭55(1980)5月12日

倉敷市酒津1621番地

⑱ 発 明 者 吉武敏彦

⑲ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

表面被覆粉末状高吸水性樹脂

2. 特許請求の範囲

粉末粒子の表面を親水性弾性体で被覆してなる粉末状高吸水性樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、粉末状高吸水性樹脂の粉末粒子の表面を親水性弾性体で被覆してなる吸水時における樹脂の溶出が少なく且つ他の樹脂に対するブレンド性の優れた粉末状高吸水性樹脂に関する。

最近、飽和吸水率が目重の数倍～数百倍で、数秒～数分で飽和吸水率に達する硬な著しく優れた吸水能を持つた粉末状の樹脂が多数提案されており、ある種のものは生適用ナフキンの吸水剤あるいは土壌の保水剤として実用に供されている。これらの粉末状高吸水性樹脂は通常分子内にカルボキシル基等の多数の電離性基を有し、且つ分子間親和性により粉末粒子が網状化された構造を保持しており、多量の水を吸収して粉末粒子は吸水肥大化

(1)

し、ミクロゲル状を呈するが、この微粒子内に共存する架橋結合されていない分子が水に溶解して粒子外部に溶出する現象が認められる。現在市販されている粉末状高吸水性樹脂の多くは上記の様な水によつて溶出される可溶成分を樹脂に対して10～50重量%程度含んでいる。このような可溶成分の溶出は、紙オムツや生適用ナフキンに使用した場合使用感を損い、また粉末樹脂をそのままポリウレタン等にブレンドして使用する様な場合においては、樹脂中の水酸基やカルボキシル基がジイソシアネートと反応するといった不都合が起る場合がある。

本発明者は、上述の様な欠点のない、すなわち可溶成分が少なく樹脂に対するブレンド性のよい粉末状高吸水性樹脂を得るべく種々研究を重ねた結果、粉末状高吸水性樹脂の粉体粒子の表面を親水性弾性体で被覆することにより、上記の目的を達し得ることを見出し、本発明を達成するに至つた。

本発明においては、粉末状高吸水性樹脂として

(2)

公知のはとんどの高吸水性樹脂が使用可能であり、具体的には以下の様な樹脂をあげることができる。

- (1) ポリビニルアルコール系重合体に環状膨潤性物質を反応させ、架橋せしめて得られる樹脂にカルボキシル基を有するポリビニルアルコール系樹脂。
- (2) デンプン、その他の多糖類にアクリロニトリルあるいはアクリロニトリルを主体とする不飽和単量体をグラフト重合し、得られた樹脂を加水分解してニトリル基をアミド基及び/またはカルボキシル基(塩)に変えることにより得られる粉末状高吸水性樹脂。
- (3) デンプン、その他の多糖類にアクリル酸(塩)、またはメタクリル酸(塩)あるいはこれらを主体とする不飽和単量体をグラフト重合して得られる粉末状高吸水性樹脂。
- (4) 架橋構造を有するポリアクリル酸(塩)またはポリメタクリル酸(塩)あるいはアクリル酸(塩)またはメタクリル酸(塩)を主体とする共重合体からなる粉末状高吸水性樹脂。

(3)

溶化して親水性弾性体を形成し得るものとしては、低けん化度のポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、カルボキシル化ゴム、ポリビニルピリジン(塩)、コンニャクグルコマンナン等をあげることができる。これらはカルシウム化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、多価アミン類、多価有機酸、多価エポキシ化合物、ジイソシアネート等により架橋して水に不溶な親水性弾性体に変えることができる。また、上述の常態の水に不溶な親水性弾性体についても粒子破壊時の粒子相互間の結合を防止するために、架橋処理、無機または有機微粉末による被覆処理、融点処理、脱溶媒処理などの処理を行なうことができる。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びポリアクリル酸エステル等はエマルジョンの状態で使用することにより高吸水性樹脂粉末の破壊を行なうことができるので使用可能である。

上述の様な各種親水性重合体あるいは親水性エマルジョンを高吸水性樹脂の表面に被覆することにより、高吸水性樹脂は表面の親水性皮膜を造し

(4)

- (5) アクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらのエステル類とビニルエステル類(例えば酢酸ビニル)とを共重合し、共重合体をけん化して得られる粉末状高吸水性樹脂。

本発明で用いられる粉末状高吸水性樹脂は、上記のものに限定されないが、10~200メッシュの粒子径を有しており、自重の数倍から数百倍の水を数秒~数分で吸収する性能を有するものを一般に使用することができる。

本発明において粉末状高吸水性樹脂の粒子表面を破壊するために用いられる親水性弾性体は、常態の水に不溶であるかあるいは水に可溶であるが、架橋その他の方法で水には不溶化し得るものであり、且つ吸水して伸長し得ることが必要であり、乾燥時には弾性を示さないものであつてもよい。常態の水に不溶な親水性弾性体としては、高けん化度のポリビニルアルコール、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリプロピレンオキシド、ポリウレタン等をあげることができる。また、水には可溶であるが、架橋などの方法により水に不

(4)

で水が内部に浸透し、粒子が吸水肥大化するのに追従して皮膜自体が伸長し得る。したがって樹脂の持つている高吸水能が低下することはない。しかも、

- (1) 高吸水性樹脂粉末粒子に含まれる未架橋部分が、吸水時に外部へ溶出するのを防ぐことができる。
- (2) 高吸水性樹脂粉末粒子の反応性(例えば他の樹脂に混合する場合の樹脂同士の反応性)を隨意に変えることができる。
- (3) 高吸水性樹脂粉末粒子の吸水時における機械的強度を向上させることができる。
- (4) 被覆膜の厚さを變えることにより、任意の吸水速度を有するようにコントロールすることができる。

等の利点を有している。

高吸水性樹脂粉末粒子の表面を被覆する方法としては、以下の様な方法をあげることができる。

- (1) 高吸水性樹脂粉末粒子を親水性重合体の溶液あるいはエマルジョンに浸漬するかあるいは

(4)

末に該重合体 液あるいはエマルジョンを散布または吹き付けるなどしたのち乾燥する。

- (2) 高吸水性樹脂粉末粒子の表面に(1)と同様の方法で親水性重合体の溶液あるいはエマルジョンをコートした後、芒硝等の塩類の水溶液あるいは有機希薄と接触させて粒子表面に皮膜を形成・析出せしめた後乾燥する。

- (3) 親水性重合体あるいは該重合体と可塑剤の混合物を加熱溶解し、この中に高吸水性樹脂粉末を浸漬して取り出し、冷却して粒子表面に皮膜を形成せしめるか、あるいは溶解した親水性重合体を高吸水性樹脂粉末に散布または吹き付けて冷却し、粒子表面を被覆する

- (4) 高吸水性樹脂粉末粒子の表面に(1)と同様の方法で親水性重合体の溶液あるいはエマルジョンをコートした後、前述の架橋剤で処理して皮膜を架橋せしめるか、あるいは無機、有機微粉末で表面を被覆した後、乾燥する。

被覆膜の厚さは、高吸水性樹脂粉末を処理する親水性重合体溶液の濃度、散布量、吹き付け量等

(7)

期待される。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。実施例1

500ccセパラブル三口フラスコに粉末状ポリビニルアルコール(重合度1700, けん化度88モル%, 粒度100~200メッシュ)50g、無水マレイン酸30g、ジオキサン100cc、トルエン100ccを入れ、攪拌下に80℃で4時間反応させ、エステル化によりカルボキシル基を導入すると同時にジエステル架橋を生成せしめた。反応混合物を濾過し、樹脂部をアセトンで洗浄、濾過して、アセトン200cc中に分散させ、1N-アルカリメタノール240ccを添加して室温で攪拌下に10分間中和反応を行ない、樹脂中のカルボキシル基をナトリウム塩に変えた。分散液をお湯で乾燥精製し、粒度分布が100~200メッシュの白色粉末状樹脂を得た。得られた樹脂は数分で自重の250倍の水を吸収する能力を有しており、水による析出成分量は樹脂の15重量

(9)

をコントロールすることにより、また溶融物をコートする場合は重合体の重合度、可塑剤量等を定めることにより所望の厚さに従えることができる。親水性重合体の溶液の濃度は、通常1~20重量%、エマルジョンの濃度は1~50重量%程度が好適である。

本発明で用いられる粉末状高吸水性樹脂は、通常粒子径が10~200メッシュ程度、吸水倍率は自重の数倍~数百倍、吸水速度は数秒~数分程度ではほぼ飽和吸水率に到達する様な性質を有している。これに対し本発明の粒子表面を被覆した粉末状高吸水性樹脂は、吸水速度は未被覆の粉末樹脂より遅いが、飽和吸水倍率は粉末状のものと同程度の性能を有しており、未架橋成分の溶出がほとんどなく他の樹脂、ゴム類などに対するブレンド性が良好であるので、例えばゴムやポリウレタン弾性体、発泡体等にブレンドして吸水材や止水材等の用途に使用したり、粉末のままでも各種有機溶媒や石油中の水分の吸水、生埋用ナプキンや紙オムツ等の吸水剤などに広い需要を有することが

(10)

劣であつた。

別にポリアクリル酸の1%エタノール溶液と、水酸化カルシウムの0.2%エタノール溶液を調製した。上記樹脂をポリアクリル酸溶液に浸漬して直ちに取り出し、次いで水酸化カルシウム溶液に浸漬して取り出し、乾燥して粒子表面を架橋ポリアクリル酸で被覆した粉末を得た。得られた表面被覆高吸水性樹脂は、50分で自重の200倍の水を吸収する能力を有しており、析出成分はほとんど認められなかった。

実施例2

ジブテン50g、アクリロニトリル50g、ジビニルベンゼン0.2g、50%含水メタノール200ccを混合し、銅触媒2セリウムアンモニウムを触媒に用いて80℃で7時間反応を行ない、ジブテンにアクリロニトリルをグラフト重合せしめた。反応混合物を濾過し、樹脂部を加水反応してニトリル基をアミド基及びカルボキシル基に変えた。得られた樹脂は白色で粒度分布は150~200メッシュであり、数分で自重の120倍の

04

水を吸収する能力を有していた。また、水による溶出成分は6重量%であつた。

別にポリビニルアルコール(重合度1700、けん化度99.9モル%)を水に加熱溶解して1%濃度の水溶液を調製し、また芒硝を水に加熱溶解して濃度1.5%の水溶液を調製した。上述の樹脂をポリビニルアルコール水溶液に浸漬して直ちに取出し、次いで芒硝溶液に浸漬して8分後に取出して乾燥し、粒子表面を被覆した樹脂粉末を得た。得られた樹脂は50分で自重の80倍の水を吸収する能力を有し、水による溶出成分はほとんど認められなかつた。

#### 実施例3

コーンスターチ50g、アクリル酸ナトリウム50g、エチレングリコールジメタクリレート0.2g、50%メタノール水溶液500ccを混合し、触媒として硝酸第2セリウムアンモニウムを用いて窒素雰囲気下80℃で8時間グラフト重合した後、溶液を揮発させ、固形物を粉碎して白色で粒度が50~100μツシユの樹脂を得た。得ら

03

て粒度100~150μツシユの粉末樹脂を得た。この樹脂は数分間で自重の150倍の水を吸収する能力を有し、水による溶出成分は1.2重量%であつた。

ヒドロキシエチルメタクリレート95モル%、グリシジルメタクリレート5モル%よりなる共重合体をメタノールに溶解して濃度1%の溶液を調製し、上記の樹脂粉末を溶液中に浸漬して取出し、乾燥後150℃で加熱してポリヒドロキシエチルメタクリレートを架橋した。得られた樹脂は50分で自重の70倍の水を吸収する能力を有しており、水による溶出成分はほとんど認められなかつた。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代 理 人 弁 士 本 多 賢

れた樹脂は数分間で自重の200の水を吸収する能力を有していた。また、水による溶出成分は1.6重量%であつた。

コンニャクグルコマンナンを水に溶解して濃度0.5%の水溶液を調製し、また水酸化カルシウムを水に溶解して濃度0.2%の水溶液を調製した。上で得られた粉末樹脂をコンニャクグルコマンナン水溶液に浸漬して直ちに取出し、次いで水酸化カルシウム溶液に浸漬して取出して乾燥した。得られた表面被覆粉末は50分で自重の110の水を吸収する性能を有し、水による溶出部はほとんど認められなかつた。

#### 実施例4

アクリル酸50部とジビニルベンゼン0.5部をトルエン中で過酸化ベンゾイルを触媒に用いて80℃で8時間重合し、架橋ポリアクリル酸を作り、次いで濃度を室温まで下げた後1N-アルカリメタノールを添加して室温下に10分間攪拌してカルボキシル基を中和して架橋ポリアクリル酸ナトリウム塩を得た。反応混合物をお湯、乾燥し

04